

# OZONE WATER SENSOR

Patent number: JP8136501  
Publication date: 1996-05-31  
Inventor: SHIODA HIROICHI; KURIHARA KAZUO; TAKAGI YASUYUKI  
Applicant: V M C KK; NISHIMATSU CONSTR CO LTD; KOBE STEEL LTD  
Classification:  
- international: C02F1/00; G01N27/416; C02F1/00; G01N27/416; (IPC1-7): G01N27/416; C02F1/00  
- european:  
Application number: JP19940303048 19941111  
Priority number(s): JP19940303048 19941111

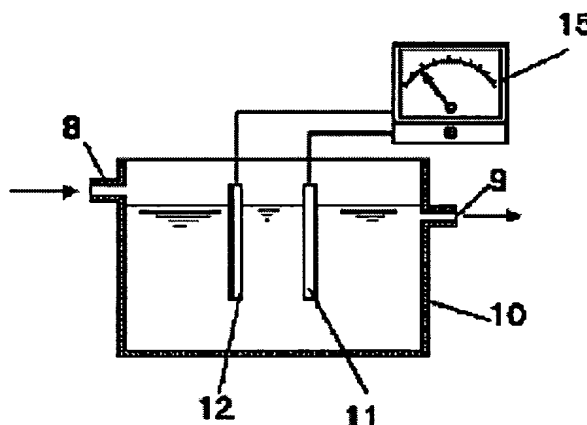
[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

BEST AVAILABLE COPY

## Abstract of JP8136501

**PURPOSE:** To obtain an ozone water sensor for measuring the concentration of ozone through a convenient apparatus.  
**CONSTITUTION:** First and second electrodes 11, 12 are immersed into an ozone water flow and the voltage variation, which follows up the variation in the concentration of ozone water between the first and second electrodes 11, 12, is detected. In such ozone water sensor, the first electrode 11 is composed of metal silver coated or not coated with silver chloride whereas the second electrode 12 is composed of nickel-chromium alloy provided with an ozone oxide film on the surface thereof.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode (11) and the second electrode (12) between this first electrode (11) and second electrode (12) in the ozone stream which is flowing The ozone water sensor characterized by for metal silver or the metal silver covered with the silver chloride having constituted the first electrode (11) of the above, and constituting the second electrode (12) of the above with the nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face.

[Claim 2] In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode (11) and the second electrode (12) between this first electrode (11) and second electrode (12) in the ozone stream which is flowing Metal silver or the metal silver covered with the silver chloride constitutes the first electrode (11) of the above. The ozone water sensor characterized by constituting with the nickel chromium PARAJUMU alloy which contained palladium for the second electrode (12) of the above at 5% or less of a rate 0.5% or more, and formed the ozonate film in the front face.

[Claim 3] In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode (11) and the second electrode (12) between this first electrode (11) and second electrode (12) in the ozone stream which is flowing Metal silver or the metal silver covered with the silver chloride constitutes the first electrode (11) of the above. The nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face constitutes the second electrode (12) of the above. Furthermore, the third electrode (13) made from the palladium for correcting the first electrode (11) of the above, the second electrode (12), and the electromotive force change property generated in between is immersed into an ozone stream. The ozone water sensor characterized by connecting this third electrode (13) and second electrode by high resistance (14).

[Claim 4] In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode (11) and the second electrode (12) between this first

electrode (11) and second electrode (12) in the ozone stream which is flowing Metal silver or the metal silver covered with the silver chloride constitutes the first electrode (11) of the above. Palladium is contained for the second electrode (12) of the above at 5% or less of a rate 0.5% or more. The nickel chromium PARAJUMU alloy in which the ozonate film was formed on the front face constitutes. Furthermore, the ozone water sensor characterized by having immersed the third electrode (13) of the gold for correcting the first electrode (11) of the above, the second electrode (12), and the electromotive force change property generated in between into the ozone stream, and connecting this third electrode (13) and second electrode by high resistance (14).

[Claim 5] "Claim 1" characterized by the first electrode (11) of the above and the second electrode (12) coiling and forming a metal wire in a coiled form thru/or an ozone water sensor given in "claim 4."

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ozone water sensor which changes concentration change of the ozone level of aqueous ozone, i.e., ozone underwater ozone, into electrical-potential-difference change.

[0002]

[Description of the Prior Art] although the chemical reacting method which uses chemicals, the ultraviolet absorption method for comparing whenever [ ultraviolet absorption ], and its electric detecting method for detecting conductivity change of electromotive force and the electrolytic solution are typical conventionally when the method of detecting ozone water concentration is divided roughly -- any -- merits-and-demerits \*\*\*\* -- things are known.

[0003] First, the ozone water of a constant rate is sampled, and since titration actuation is required, continuous measurement is impossible, although the typical thing of the approach of using chemicals is the approach of using cadmium potassium and it is known as most exact approach. It is what this mechanized, and is that to which the electrical quantity measuring method was put in practical use and this also carried out digital display of the density measurement value, and the sampling of a constant rate and the batch operation which needed reagents, such as cadmium potassium liquid, are required. In addition, although the discoloration reagent method

which used coloring matter, such as indigo, is also proposed, there is no change in being the batch method which needed the reagent similarly.

[0004] The following ultraviolet absorption method is a thing using the phenomenon in which ozone has an absorption spectrum strong near 253.7nm of ultraviolet-rays fields, and is an approach which has spread through measurement of gaseous-phase ozone most. since [ however, ] measured value produces an error remarkably by the slime which needs a lot of passage ozone water for measurement of ozone water, and adheres to an ultraviolet-rays column with the ozone water for measurement unlike a gas -- frequency -- there was a fault which needs washing actuation highly.

[0005] In the last electric detecting method, although the current membrane electrolytic-solution method is learned most In this approach, ozone flows into the electrolytic solution through a several microns Teflon (trademark) thin film (membrane). It is the approach of reading change of the electric conductivity of the electrolytic solution, and first, the fault of this approach has a slow speed of response, and especially, a standup takes most time amount to it from the time of a halt, and it needs the complicated maintenance of a supplement of the electrolytic solution [ exhausting ], fixed exchange of a contamination membrane, etc.

[0006] Compared with the above-mentioned various approaches, it is the simplest, and it is a bare-electrode method (an expression in English is Bare Electrode Method), and the approach that a speed of response is early will use the phenomenon which the electrical potential difference which follows concentration change of ozone water generates, if the anode plate of gold or platinum and copper cathode are usually inserted in ozone underwater. However, especially in this approach, since the copper of a cathode electrode oxidizes by ozone, the device in which a front face is polished continuously is required. Drawing 3 is the example and is equipment currently used by the European and American water treatment field etc.

[0007] The rotator 5 of the shape of a cylinder which the input 2 and the tap hole 3 of sample liquid are established in a body 1, and rotates this " drawing 4 " conventional example by the motor side 4 on this body 1 is contained. And gold (Au) or platinum (Pt) is stuck on the peripheral surface of this rotator 5 as an anode lateral electrode A, and copper (Cu) is further stuck on the peripheral surface of the rotator 5 of the above-mentioned body 1, and the inner surface with concentric and predetermined spacing as a cathode lateral electrode K. And after the sample liquid which flowed from input 2 is filled between the anode lateral electrode A and the cathode lateral electrode K, it flows out from a tap hole 3, and the ammeter 6 is connected with the anode lateral electrode A and the cathode lateral electrode K. furthermore --

between the above-mentioned rotator 5 and the inner surfaces of a body 1 -- the particles 7, 7, and 7 of plastics or Xtal -- if ... is supplied and a rotator 5 rotates -- these particles 7, 7, and 7 -- it has made as [ grind / the scaling coat of the cathode lateral electrode K of the front face of a rotator 5 where ... oxidized ].

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the sterilization by ozone water although the utilization range of ozone water increases dramatically and has spread through sterilization of food, a medical-application restroom, etc. as an indispensable sterilization means recently In order for ozone resistance to differ remarkably and to sterilize the target microorganism thoroughly by the microorganisms (for example, Escherichia coli, a vibron, MRSA, etc.) which it is going to sterilize, condition management of concentration and time amount (referred to as CT) is made indispensable. Therefore, although the ozone water concentration sensor with which all ozone water equipments can be equipped simple is demanded, it has the technical problem that the still ideal thing is not announced.

[0009] Then, this invention was made in view of the above-mentioned technical problem, and as a result of research, artificers are simple and set at a bare-electrode ceremony of point \*\* with an early speed of response. If the electrode combination which the electrical potential difference which became possible [ preventing oxidation by the ozone water of an electrode ], and followed concentration change of ozone generates is able to be created It judges that the convenience in ozone water application becomes very large as a result of a complicated electrode grinder style's becoming unnecessary and simplifying it remarkably, and since research which solves this was done, it aims at offering the ozone water sensor which can measure an ozone level with simple equipment.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order that the configuration of this invention which makes a point \*\*\*\*\* claim a summary may solve the above-mentioned technical problem along with the above-mentioned object In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode 11 and the second electrode 12 between this first electrode 11 and second electrode 12 in the ozone stream which is flowing The technical means characterized by for metal silver or the metal silver covered with the silver chloride having constituted the first electrode 11 of the above, and constituting the second electrode 12 of the above with the nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face are

provided.

[0011] Although it furthermore has comparatively low concentration, for example, the electromotive force which is proportional to ozone water concentration mostly in the range of zero to 5 ppm \*\*, in this above-mentioned electrode configuration, the rate of electromotive force gradually decreases in the high concentration range beyond it. Then, invention of "claim 2" is immersed in the first electrode 11 and the second electrode 12 into the ozone stream which is flowing. In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change generated between this first electrode 11 and second electrode 12 the first electrode 11 of the above Metal silver The metal silver covered with the silver chloride constitutes. Or the second electrode 12 of the above Palladium is contained at 5% or less of a rate 0.5% or more, and the technical means characterized by constituting with the nickel chromium PARAJUMU alloy in which the ozonate film was formed on the front face are provided.

[0012] Whenever [ gradual decrease-with above-mentioned high-concentration ozone water ] furthermore, amelioration A palladium electrode is arranged as the third electrode and it becomes clear that the same effectiveness is acquired also by making the second electrode and the third electrode open for free passage by the high resistance 14. Invention of "claim 3" In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode 11 and the second electrode 12 between this first electrode 11 and second electrode 12 in the ozone stream which is flowing Metal silver or the metal silver covered with the silver chloride constitutes the first electrode 11 of the above. The nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face constitutes the second electrode 12 of the above. Furthermore, the third electrode 13 made from the palladium for correcting the first electrode 11 of the above, the second electrode 12, and the electromotive force change property generated in between is immersed into an ozone stream, and the technical means characterized by connecting this third electrode 13 and second electrode by the high resistance 14 are provided.

[0013] It becomes clear that the electrical-potential-difference speed of response at the time of ozone water concentration descent is performed promptly, and a quick speed of response can be obtained to concentration control if gold is used for the third electrode of the above. Furthermore, invention of "claim 4" In the ozone water sensor which detects electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode 11

and the second electrode 12 between this first electrode 11 and second electrode 12 in the ozone stream which is flowing Metal silver or the metal silver covered with the silver chloride constitutes the first electrode 11 of the above. Palladium is contained for the second electrode 12 of the above at 5% or less of a rate 0.5% or more. The nickel chromium PARAJUMU alloy in which the ozonate film was formed on the front face constitutes. Furthermore, the third electrode 13 of the gold for correcting the first electrode 11 of the above, the second electrode 12, and the electromotive force change property generated in between is immersed into an ozone stream, and the technical means characterized by connecting this third electrode 13 and second electrode by the high resistance 14 are provided.

[0014] Furthermore, since electrical-potential-difference change generated between the first electrode 11 of the above and the second electrode 12 is very small, invention of "claim 5" provides the technical means characterized by the first electrode 11 and the second electrode 12 coiling and forming a metal wire in a coiled form in order to obtain stable early stationing.

[0015]

[Function]

"an operation of a nickel oxide chromium electrode and a silver electrode" -- so, first, the anode plate and silver cathode which become with the firm oxide film the front face of the electrode made from a nickel chromium alloy was made to generate are dipped in ozone underwater, and this invention ozone water sensor is considered that the ozone water galvanic cell was constituted. The endurance in which it is proved by experiment that this combination has a high ozone water selection electromotive operation coldhearted, and it is maintaining the electromotive force of the beginning [ after / continuous running of about 1000 hours ] further was accepted.

[0016] Furthermore, when flattery \*\*\*\*\* of an electromotive electrical potential difference to change of both the above-mentioned sensors electrode of ozone water concentration was started in 5 seconds to 0 to 10 ppm, an electrical-potential-difference response is 7 seconds, and presented once the operation which shows the quick speed of response which was not considered by this kind of sensor. However, it took about 20 seconds to descend to the electromotive electrical potential difference 0 to the descent for the 5 same seconds at the time of the same concentration descent. Although it is thought that the cause of the delay at the time of descent took time amount to form some ozonide in an oxide-film interface, and to carry out the sweep of it with a stream, compared with other approaches by which the current activity is carried out with this \*\*, it is a far quick response, and it is



thought practically that there is no inconvenience.

[0017] Although the combination of a "property improvement operation by palladium" free, a nickel chromic-acid-ized membrane electrode, and a silver electrode has very high ozone selectivity and only water has the outstanding property of not carrying out electromotive, in other elements, for example, chlorine, there is a property in which electrogenic [ in the high-density area of ozone water, for example, a band 5 ppm or more, ] becomes slow. The example is shown in " drawing 3 " and the broken-line section is the example of a property of this nickel chromic-acid-ized membrane electrode. Since direct reading directions of the ozone water concentration by digital one or the analog instrument are possible even when he has no complicated equipment like a quadratic curve amendment circuit if this property is improved more nearly linearly, the amendment approach is studied and the method of utilizing the property which palladium has is discovered. That is, it found out carrying out electromotive [ of the palladium ] with the high-concentration ozone water by combining with a silver electrode. Then, when a small amount of palladium was mixed to the nickel chromium alloy, it was what presents the operation which was expressed with the continuous line of " drawing 3 ", and in which it solves and straightness is improved.

[0018] Since it became quite expensive when manufacture acquisition of an alloy was difficult for the electrode material which carried out little mixing of the "amendment by third electrode" above-mentioned palladium and gave a special order, the third electrode 13 which used the pure palladium line or plate which is comparatively easy to come to hand was used, it was used for the second electrode 12 and juxtaposition, and the operation which can amend the same high-density area was checked. However, the second electrode 12 made from a nickel chromium alloy made the electrical potential difference generate between silver electrodes as a positive electrode, the third electrode 13 of the product made from palladium on the other hand made it operate as a high-density-area amendment electrode in this case, and it was desirable the second electrode 12, the high resistance 14, and to carry out an adjustment activity so that it may connect by adjustable high resistance desirably and the optimal correction curve may be obtained.

[0019] In the response characteristic of the nickel oxide chromium electrode of "operation which uses gold electrode for third electrode" place \*\*, the phenomenon in which the response characteristic at the time of descent was late was got to know compared with the response characteristic at the time of lifting of an ozone level. Although many things were examined about these delay characteristics, even if the

concentration of ozone water fell rapidly, in the contact interface with the ozone water of a nickel oxide chromium electrode, the phenomenon with electromotive [ by the excitation signal by ozone remaining / feeble ] was found out for several seconds thru/or dozens seconds. Then, gold was used as the third electrode material 13 close to the second electrode 12, and when it similarly connected with the second electrode 12 by the high resistance 14, the above-mentioned time delay presented the operation improved considerably. this phenomenon -- the -- it is interpreted as that by which the sweep by the stream of the signal which remained in the oxidation NIKKERRU chromium electrode interface by 2 and the third electrode 12, and the electric field underwater caused among 13 was promoted. However, although the effect of the third electrode 13 of gold was seemed, the electromotive force of the whole system declined a little. About this lowered data, an example is indicated in the following example.

[0020] In addition, when the metal wire was coiled around the coiled form and the first electrode 11 of the above and the second electrode 12 were formed, surface area was what presents the operation which acquires the large electrical-potential-difference value in which direct reading is possible.

[0021]

[Example] Among drawing, in the small cistern for measurement, input 8 and a tap hole 9 are arranged at this small cistern 10 for measurement, and ten form a part of passage of the ozone water of the rate of flow with this fixed small cistern 10 for measurement.

[0022] And it is the same as the former to have made as [ detect / with a voltmeter 15 / electrical-potential-difference change which follows ozone water concentration change which is immersed and generates the first electrode 11 and the second electrode 12 between this first electrode 11 and second electrode 12 in the ozone stream which is flowing in the above-mentioned small cistern 10 for measurement ].

[0023] And this invention constituted the first electrode 11 of the above with metal silver or the metal silver covered with the silver chloride. In the graphic display example, 100mm length of virgin silver wire production of the diameter of 0 or 5mm was used for this first electrode 11 as a spiral volume of about 5mm diameter.

[0024] Moreover, the nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face constituted the second electrode 12 of the above. In the graphic display example, the same about 5mm diameter as the first electrode used it, having carried out the spiral volume of the chromium 40% nickel 60% 100mm length of alloyed wires of the diameter of 0 or 5mm. In addition, in this phase, a nickel chromium alloy is in the

condition that that front face has not processed it at all.

[0025] And connect the first electrode 11 with the negative electrode of a voltmeter 15, and the second electrode is connected with the positive electrode of a voltmeter 15. Although the voltmeter 15 was shaken off or less to zero so that \*\*\*\*\* might be shown first when high concentration ozone water with a concentration of about 10 ppm was immersed in the sink and two electrodes 11 and 12 were first immersed in the above-mentioned small cistern 10 for measurement ozone underwater Directions were gradually returned to the positive-electrode side after about 15 seconds, and about 200 mv(s) were stabilized after finger *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. after about 2 minutes. Namely, although the nickel chromium alloy performed electromotive [ negative ] to the silver electrode as a metal electrode first, this phenomenon The oxide film by high concentration ozone water is gradually formed in an alloy front face, and positive/negative converts. By coming, whenever it is shown in the broken line of " drawing 3 " in this condition, and obtaining ozone water concentration and the relation of electromotive force, and being correctly reproducible with the experiment which performed a large number being admitted, and forming the ozonate film in a front face It can function as a sensor electrode by the side of a positive electrode to the first electrode 11 constituted with metal silver or the metal silver covered with the silver chloride.

[0026] In addition, once the above-mentioned oxide film was very strong and it was formed, even if it left it as it is, it deteriorated, or it came off, did not fall, and was what can be used as a sensor electrode by the side of a positive electrode as it is henceforth.

[0027] Moreover, invention of "claim 2" contained palladium for the second electrode 12 of the above at 5% or less of a rate 0.5% or more, and constituted it with the nickel chromium PARAJUMU alloy in which the ozonate film was formed on the front face. The reason for having mixed this PARAJUMU was for the property improvement in the high-density area of ozone water, as described above, manufactured the nickel chromium PARAJUMU alloy which mixed PARAJUMU in said nickel chromium alloy 4%, and fabricated the alloyed wire of the diameter of 0.5mm like the above-mentioned example. And although the oxide-film formation activity by about 10 ppm ozone water was done on the same conditions as the above, in this case, about 1 minute passes in the state of an electrical potential difference 0 at the beginning [ most ], an electrical potential difference rises gradually after that, as shown in an after [ about 5 minutes ] " drawing 4 " continuous line, the relation between an ozone level and electromotive force is obtained [ a polar inversion is unobservable, ], and right repeatability is

observed after that.

[0028] In addition, when the above-mentioned property improvement could hardly check PARAJUMU when the mixing percentage was made into less than 0.5%, but 5% was exceeded, it was that from which the measured value in a low concentration ozone region becomes unstable.

[0028] Moreover, the second electrode 12 of the above is immersed in the third electrode 13 made from the palladium for correcting the first electrode 11 of the above, the second electrode 12, and the electromotive force change property generated in between into \*\* which uses the nickel chromium alloy in which the ozonate film was formed on the front face, and an ozone stream, and invention of "claim 3" connects this third electrode 13 and second electrode by the high resistance 14.

[0029] In this example, the third electrode 13 of the above made the dimension and the configuration the same as the first electrode 11 and the second electrode, and used the pure palladium line. In this case, when the resistance which was most suitable for 10K-ohm variable resistance, nothing, and amendment in the high resistance 14 was calculated by experiment, the high-density-area property of the "drawing 3 R> 3" continuous line and parallelism was able to be acquired with the resistance of abbreviation 3.5K ohms.

[0030] Moreover, invention of "claim 4" contains palladium for the second electrode 12 of the above at 5% or less of a rate 0.5% or more. The nickel chromium PARAJUMU alloy in which the ozonate film was formed on the front face constitutes. Furthermore, the third electrode 13 of the gold for correcting the first electrode 11 of the above, the second electrode 12, and the electromotive force change property generated in between was immersed into the ozone stream, and this third electrode 13 and second electrode were connected by the high resistance 14.

[0031] That is, the second electrode 12 uses the same thing as "claim 2", replaces the third electrode 13 with PARAJUUMU of "claim 3", and uses gold.

[0032] In this example, the third electrode 13 which consists of the above-mentioned gold made the thing of 30mm length with the shape of a straight line with the diameter of 0.5mm, prepared and used it for the second electrode 12 and parallel, and connected the second electrode by the high resistance 14 of 2.5K ohms.

[0033] When the third electrode 12 which consists of this gold was used, the same second electrode oxide-film formation process as the above was obtained and it asked for the relation between ozone water concentration and electromotive force by experiment, in the aforementioned case, about 150 mv(s) and about 25% of loss of

power were seen to the electromotive force of about 200 mv(s) having suited. However, although the electrical-potential-difference directions delay characteristics at the time of concentration lowering have improved substantially and about 2 seconds of delay at the time of lifting by 0-10 ppm and about 20 seconds of delay at the time of descent were similarly delay for about 2 seconds at the time of lifting, it was a thing suitable for the application which only 5 seconds and about 1/10 of time delays are accelerated to 4 at the time of descent, and requires quick directions.

[0034] Moreover, the first electrode 11 and the second electrode 12 the above "claim 1" thru/or given in "claim 4" coil a metal wire around a coiled form, and invention of "claim 5" is formed.

[0035] It is one effective means that the first electrode 11 and the second electrode 12 increase the surface area in order to acquire the large and stabilized electromotive force, although what may use the usual plate is undoubted. And if what carried out the spiral volume of the metal wire for the first electrode 11 and the second electrode 12 is used as said concrete example explained, the electromotive force of a maximum of 200 mv extent is acquired, and an analog or a digital drop machine can be driven with the equipment of the conventional existing.

[0036]

[Effect of the Invention] as for this invention, the ozone water sensor like the above by which it can measure automatically by structure being very simple, and operability can follow change of ozone water concentration promptly well since come out and it is can be offered.

[0037] moreover, the thing for which the nickel chromium PARAJUMU alloy which invention of "claim 2" contained palladium at 5% or less of a rate 0.5% or more in the second electrode 12, and formed the ozonate film in the front face was used -- it is -- a comparatively high-concentration ozone water concentration region -- dependability -- the ozone water sensor which can measure concentration highly can be offered.

[0038] moreover -- since invention of "claim 3" was replaced with the above-mentioned nickel chromium PARAJUMU alloy and a nickel chromium alloy and pure PARAJUMU were separately used as the third electrode -- manufacture -- easy -- "claim 2" -- comparing -- a cheap comparatively high-concentration ozone water concentration region -- dependability -- the ozone water sensor which can measure concentration highly can be offered.

[0039] Moreover, invention of "claim 4" can offer the ozone water sensor which can cope with it also when a response is quickened by the third electrode 13,

dependability improves to it more at \*\*\*\*\* and the time and very exact ozone water concentration is required of it in gold.

[0040] Furthermore, since the first electrode 11 and the second electrode 12 coil a metal wire around a coiled form and are formed, invention of "claim 5" can have a highly stable output, it can drive an analog or a digital drop machine, and can offer a small ozone water sensor very economically.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is important section drawing of longitudinal section showing one example of this invention ozone water sensor.

[Drawing 2] It is another example important section drawing of longitudinal section.

[Drawing 3] It is the graph which shows an example of the measurement result which depends on this invention.

[Drawing 4] It is the conventional example drawing of longitudinal section.

[Description of Notations]

11 First Electrode

12 Second Electrode

13 Third Electrode

14 High Resistance

15 Voltmeter

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-136501

(43)公開日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/416

C 0 2 F 1/00

V

G 0 1 N 27/ 46

3 7 1 G

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-303048

(22)出願日 平成6年(1994)11月11日

(71)出願人 592160652

株式会社ブイエムシー

東京都港区南青山5丁目5番21-101号

(71)出願人 000195971

西松建設株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目20番10号

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 塩田 博一

東京都港区南青山5丁目5番21号 株式会

社ブイエムシー内

(74)代理人 弁理士 平井 信

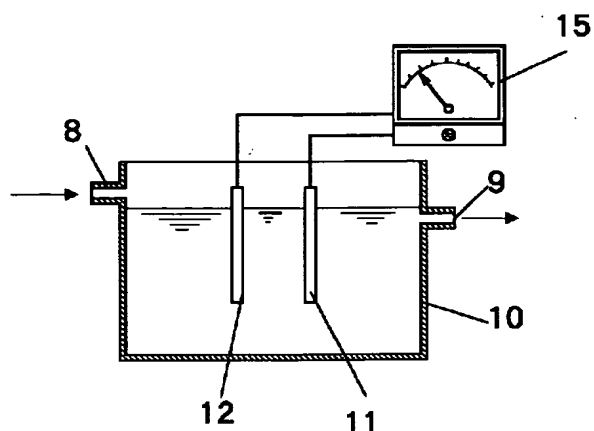
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オゾン水センサー

(57)【要約】

【目的】 簡便な装置でオゾン濃度が測定できるオゾン水センサーを提供する。

【構成】 流動しているオゾン水流中に、第一電極と第二電極とを浸漬し、この第一電極と第二電極との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、上記第一電極を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、上記第二電極を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成してなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 流動しているオゾン水流中に、第一電極（11）と第二電極（12）とを浸漬し、この第一電極（11）と第二電極（12）との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、

上記第一電極（11）を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、

上記第二電極（12）を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成したことを特徴とするオゾン水センサー。

【請求項2】 流動しているオゾン水流中に、第一電極（11）と第二電極（12）とを浸漬し、この第一電極（11）と第二電極（12）との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、

上記第一電極（11）を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、

上記第二電極（12）を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成したことを特徴とするオゾン水センサー。

【請求項3】 流動しているオゾン水流中に、第一電極（11）と第二電極（12）とを浸漬し、この第一電極（11）と第二電極（12）との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、

上記第一電極（11）を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、

上記第二電極（12）を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成し、

さらに、オゾン水流中に、上記第一電極（11）と第二電極（12）と間に発生する起電力変化特性を修正するためのパラジウム製の第三電極（13）を浸漬し、この第三電極（13）と第二電極とを高抵抗（14）により接続したことを特徴とするオゾン水センサー。

【請求項4】 流動しているオゾン水流中に、第一電極（11）と第二電極（12）とを浸漬し、この第一電極（11）と第二電極（12）との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、

上記第一電極（11）を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、

上記第二電極（12）を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成し、

さらに、オゾン水流中に、上記第一電極（11）と第二電極（12）と間に発生する起電力変化特性を修正するための金製の第三電極（13）を浸漬し、この第三電極

（13）と第二電極とを高抵抗（14）により接続したことを特徴とするオゾン水センサー。

【請求項5】 上記第一電極（11）と第二電極（12）とが金属線をコイル状に巻いて形成したことを特徴とする「請求項1」乃至「請求項4」記載のオゾン水センサー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶オゾンのオゾン濃度、つまりオゾン水中のオゾンの濃度変化を電圧変化に変換するオゾン水センサーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、オゾン水濃度の検出法は大別すると、化学薬品を使用する薬品反応法、紫外線吸収度を比較測定する紫外線吸収法、そして起電力や電解液の導電度変化を検出する電気的検出法が代表的なものであるが、何れも一長一短あることが知られている。

【0003】先ず、化学薬品を使用する方法の代表的なものは、ヨウ化カリを使用する方法で、最も正確な方法として知られているが、一定量のオゾン水をサンプリングし、滴定操作が必要であるので、連続測定は不能である。これの機械化したもので電圧測定法も実用化されているが、これも濃度測定値をデジタル表示したもので、一定量のサンプリングとヨウ化カリ液等の試薬を必要としたバッチ操作が必要である。その他インジゴ等の色素を使用した変色試薬法も提案されているが、同様に試薬を必要としたバッチ法であることに変わりはない。

【0004】次の紫外線吸収法は、オゾンが紫外線領域253.7nm付近に強い吸収スペクトルをもつ現象を利用したもので、気相オゾンの測定には、最も普及している方法である。しかし、オゾン水の測定には、多量の通過オゾン水を必要とし、かつ、気体と異なり、測定用オゾン水によって紫外線カラムに付着するスライム等によって測定値が著しく誤差を生じるため、頻度高く洗浄操作を必要とする欠点があった。

【0005】最後の電気的検出法においては、現在メンブレン電解液法が最も知られているが、この方法においては、数ミクロンのテフロン（登録商標）薄膜（メンブレン）を通してオゾンが電解液中に流入し、電解液の導電度の変化を読み取る方法であり、この方法の欠点は、先ず応答速度が遅く、とくに停止時からの立ち上がりにかかなりの時間を要し、また消耗電解液の補充、汚染メンブレンの定期取り替え等、煩雑な維持を必要としている。

【0006】上記の種々の方法に比べ、最も簡便で応答速度の早い方法は、裸電極法（英語での表現はBare Electrode Method）であり、通常金または白金の陽極と銅製の陰極をオゾン水中に挿入すると、オゾン水の濃度変化に追従する電圧が発生する現象を利用したものである。しかし、この方法においては、



3

とくに陰極電極の銅がオゾンによって酸化されるので、絶えず表面を磨く機構が必要である。第3図は、その一例であり、欧米の水処理場などで実用されている装置である。

【0007】この「図4」従来例は、本体1にサンプル液の流入口2と流出口3とが設けられ、この本体1にはモーター4によって回転する円柱状の回転子5が収納されている。そしてこの回転子5の周面にはアノード側電極Aとして金(Au)またはプラチナ(Pt)が貼付してあり、更に、上記本体1の回転子5の周面と同心状で所定の間隔を有した内面にはカソード側電極Kとして銅(Cu)が貼付してある。そして、流入口2より流入したサンプル液は、アノード側電極Aとカソード側電極Kとの間に満たされた後、流出口3より流出するようになっており、アノード側電極Aとカソード側電極Kとは電流計6が連結してある。更に、上記回転子5と本体1の内面との間にはプラスチックまたは水晶の粒子7、7、7・・・が投入されており、回転子5が回転すると、該粒子7、7、7・・・が酸化した回転子5の表面のカソード側電極Kの表面酸化皮膜を研磨するようにな

してある。

【0008】  
【発明が解決しようとする課題】最近、オゾン水の利用範囲が非常に高まり、食品の殺菌、医療用手洗いなどに必須の殺菌手段として普及してきたのであるがオゾン水による殺菌においては、殺菌しようとする微生物によって(例えば、大腸菌、ビブリオ、MRSA等)によってオゾン耐性が著しく異なり、対象とする微生物を完全に殺菌するためには、濃度・時間(CTと呼ぶ)の条件管理が必須とされる。従って、すべてのオゾン水装置に簡便に装着できるオゾン水濃度センサーが要求されているが、未だ理想的なものが発表されていないという課題を有している。

【0009】そこで、本発明は上記課題にかんがみなされたもので、発明者らは研究の結果、簡便で応答速度の早い先述の裸電極式において、もし電極のオゾン水による酸化を防止することが可能となり、かつオゾンの濃度変化に追従した電圧が発生する電極組み合わせが創出できたならば、複雑な電極研磨機構が不必要となり著しく簡素化される結果オゾン水応用における利便性が極めて大きくなると判断し、これを解決する研究を行ったので、簡便な装置でオゾン濃度が測定できるオゾン水センサーを提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的に沿い、先述特許請求の範囲を要旨とする本発明の構成は前述課題を解決するために、流動しているオゾン水流中に、第一電極11と第二電極12とを浸漬し、この第一電極11と第二電極12との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、上

4

記第一電極11を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、上記第二電極12を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成したことを特徴とする技術的手段を講じたものである。

【0011】さらにこの上記電極構成においては、比較的低濃度、例えば0-5ppmの範囲においてはほぼオゾン水濃度に比例した起電力を持つが、それ以上の高濃度範囲においては、起電力の割合が漸減する。そこで、「請求項2」の発明は、流動しているオゾン水流中に、第一電極11と第二電極12とを浸漬し、この第一電極11と第二電極12との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、上記第一電極11を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、上記第二電極12を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成したことを特徴とする技術的手段を講じたものである。

【0012】さらに、上記の高濃度のオゾン水での漸減度を改良は、第三電極としてパラジウム電極を配設し、第二電極と第三電極を高抵抗14により連通せしめることによって同じような効果を得ることが判明し、「請求項3」の発明は、流動しているオゾン水流中に、第一電極11と第二電極12とを浸漬し、この第一電極11と第二電極12との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、上記第一電極11を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、上記第二電極12を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成し、さらに、オゾン水流中に、上記第一電極11と第二電極12と間に発生する起電力変化特性を修正するためのパラジウム製の第三電極13を浸漬し、この第三電極13と第二電極とを高抵抗14により接続したことを特徴とする技術的手段を講じたものである。

【0013】さらに、上記第三電極に金を使用すると、オゾン水濃度下降時の電圧応答速度が迅速に行われ濃度制御に迅速な応答速度を得られることが判明し、「請求項4」の発明は、流動しているオゾン水流中に、第一電極11と第二電極12とを浸漬し、この第一電極11と第二電極12との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を検知するオゾン水センサーにおいて、上記第一電極11を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成し、上記第二電極12を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成し、さらに、オゾン水流中に、上記第一電極11と第二電極12と間に発生する起電力変化特性を修正するための金製の第三電極13を浸漬

し、この第三電極13と第二電極とを高抵抗14により接続したことを特徴とする技術的手段を講じたものである。

【0014】さらに、上記第一電極11と第二電極12との間に発生する電圧変化は微小なものであるので、安定した早期定置を得るべく、「請求項5」の発明は、第一電極11と第二電極12とが金属線をコイル状に巻いて形成したことを特徴とする技術的手段を講じたものである。

【0015】

【作用】

「酸化ニッケル・クロム電極と銀電極の作用」それ故、先ず本発明オゾン水センサーはニッケル・クロム合金製電極の表面に生成せしめた強固な酸化膜によってなる陽極と銀製陰極がオゾン水中に浸漬されて、オゾン水ガルバニ電池が構成されたものと考えられる。この組み合わせは、非情に高いオゾン水選択起電作用を有することが実験によって証明されており、さらに約1000時間の連続運転後も当初の起電力を維持している耐久性が認められた。

【0016】さらに、上記両センサー電極の、オゾン水濃度の変化に対する起電電圧の追従応速度は、例えば0から10ppmまで5秒間で立ち上げた際、電圧応答は7秒であり、かつてこの種のセンサーでは考えられなかった迅速な応答速度を示す作用を呈した。ただ、同様の濃度下降時においては同じ5秒の下降に対し、起電電圧0まで下降するのに約20秒かかった。下降時の遅延の原因は、酸化膜界面において若干のオゾニドが形成され、それが流水で掃引されるのに時間を要したものと思考されるが、この価として現在使用されている他の方法に比べるとはるかに迅速な応答であり、実用上差しつかえないと考えられる。

【0017】「パラジウムによる特性改善作用」ただ、ニッケル・クロム酸化膜電極と銀電極の組み合わせは、非常に高いオゾン選択性を持ち、水のみ、または他の元素、例えば塩素には起電しないという優れた特性を持つが、オゾン水の高濃度域、例えば5ppm以上の帯域における起電性が鈍化する性質がある。「図3」にその一例を示し、破線部が本ニッケル・クロム酸化膜電極の特性例である。この特性をより直線的に改善すれば、二次曲線補正回路のごとき煩雑な装置なしでもデジタルまたはアナログ計器によるオゾン水濃度の直読指示が可能であるので、補正方法の研究を行い、パラジウムの持つ特性の活用方法を発見したものである。即ちパラジウムは銀電極と組み合わせることで高濃度のオゾン水で起電することを見出だした。そこで、少量のパラジウムをニッケル・クロム合金に混合したところ、「図3」の実線で表したごとき直線度が改善される作用を呈するものであった。

【0018】「第三電極による補正」前述パラジウム

を少量混入した電極材料は、合金の製造入手が困難で特注すると、かなり高価となるので、比較的入手しやすい純パラジウム線または板を使用した第三電極13を使用し、第二電極12と並列に使用し、同様な高濃度域の補正を行うことができる作用を確認した。ただしこの場合、ニッケル・クロム合金製の第二電極12は正電極として、銀電極との間に電圧を発生せしめ、一方パラジウム製の第三電極13は高濃度域補正電極として動作せしめ、第二電極12と高抵抗14、望ましくは可変高抵抗で接続し、最適の補正曲線を得るごとく調整使用することが望ましいものであった。

【0019】「第三電極に金製電極を使用する作用」先述の酸化ニッケル・クロム電極の応答特性において、オゾン濃度の上昇時の応答特性に比べ、下降時の応答特性が遅い現象を知った。この遅延特性について種々検討したのであるが、酸化ニッケル・クロム電極のオゾン水との接触界面において、オゾン水の濃度が急激に低下しても数秒ないし数十秒はオゾンによる励起信号が残存することによる微弱な起電がある現象を見出したのである。そこで第二電極12に接近した第三電極材料13として金を使用し、同じく高抵抗14で第二電極12と連結したところ上記遅延時間がかかなり改善される作用を呈した。この現象は、第二・第三電極12、13間で水中に惹起された電界により酸化ニッケル・クロム電極界面に残存した信号の水流による掃引が助長されたものと解釈される。ただし、金製第三電極13の影響と思われるが、系全体の起電力が若干低下した。この低下したデータについては次の実施例に一例を記載する。

【0020】なお、上記第一電極11と第二電極12とを金属線をコイル状に巻いて形成したところ、表面積が大きく直読可能な電圧値を得る作用を呈するものであった。

【0021】

【実施例】図中、10が測定用小型水槽で、この測定用小型水槽10には流入口8と流出口9が配置され、該測定用小型水槽10が一定の流速のオゾン水の流路の一部を形成している。

【0022】そして、上記測定用小型水槽10内において流動しているオゾン水流中に、第一電極11と第二電極12とを浸漬し、この第一電極11と第二電極12との間に発生するオゾン水濃度変化に追従する電圧変化を電圧計15で検知するようになしてあるのは従来と同じである。

【0023】そして、本発明は、上記第一電極11を、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成した。図示実施例ではこの第一電極11は、0、5mm径の純銀製線100mm長を、約5mm直径のスパイラル巻として使用した。

【0024】また、上記第二電極12を、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金によって構成し

た。図示実施例では0.5mm径のクロム40%ニッケル60%の合金線100mm長を、第一電極と同様の約5mm直径のスパイラル巻して使用した。なお、この段階ではニッケル・クロム合金はその表面は何ら加工を施していない状態である。

【0025】そして、第一電極11を電圧計15の負極に、第二電極を電圧計15の正極に連結し、先ず濃度約10ppmの高濃度オゾン水を上記測定用小型水槽10内に流し、両電極11、12をオゾン水中に浸漬したところ、電圧計15はまず極逆性を示すごとく0以下に振り切ったが、約15秒後徐々に正極側に指示を戻し、約2分後に約200mvを指しその後安定した。すなわち、この現象は、先ず金属電極としてはニッケル・クロム合金は銀電極に対して負の起電を行なったが、徐々に合金表面に高濃度オゾン水による酸化皮膜が形成され、正負が転換し、この状態で「図3」の破線に示すときオゾン水濃度と起電力の関係を得たものであり、多数行なった実験によっても正しく再現できることが認められ、表面にオゾン酸化膜を形成することで、金属銀または、塩化銀によって被覆された金属銀によって構成した第一電極11に対して正極側のセンサー電極として機能できるものである。

【0026】なお、上記酸化皮膜は非常に堅牢なもので、一度形成されるとそのまま放置しても変質したりはげ落ちることはなく、以後はそのまま正極側のセンサー電極として使用できるものであった。

【0027】また、「請求項2」の発明は、上記第二電極12を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成した。このパラジウムを混合した理由は前記したようにオゾン水の高濃度域における特性改善のためで、前記ニッケル・クロム合金にパラジウムを4%混入したニッケル・クロム・パラジウム合金を製造し、上記実施例と同様に0.5mm径の合金線を成形した。そして前記と同じ条件で約10ppmのオゾン水による酸化膜形成作業を行なったが、この場合、極性の逆転は観察できず、当初はほとんど電圧0の状態で約1分を経過し、その後徐々に電圧が上昇し、約5分後「図4」実線に示すごとくオゾン濃度と起電力との関係を得て、その後正しい再現性が観察されたものである。

【0028】なお、パラジウムはその混合率を0.5%未満とすると上記特性改善がほとんど確認できず、5%を越すと低濃度オゾン域での測定値が不安定となるものであった。

【0028】また、「請求項3」の発明は、上記第二電極12は、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム合金を使用するも、オゾン水流中に、上記第一電極11と第二電極12と間に発生する起電力変化特性を修正するためのパラジウム製の第三電極13を浸漬し、

この第三電極13と第二電極とを高抵抗14により接続したものである。

【0029】上記第三電極13は本実施例では寸法・形状を第一電極11及び第二電極と同じとし、純パラジウム線を使用した。この場合、高抵抗14を10Kオームの可変抵抗となし、補正に最も適した抵抗値を実験によって求めたところ約3.5Kオームの抵抗値で「図3」実線と相似の高濃度域特性を得ることができた。

【0030】また、「請求項4」の発明は、上記第二電極12を、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金によって構成し、さらに、オゾン水流中に、上記第一電極11と第二電極12と間に発生する起電力変化特性を修正するための金製の第三電極13を浸漬し、この第三電極13と第二電極とを高抵抗14により接続した。

【0031】すなわち、第二電極12は「請求項2」と同じものを使用し、第三電極13は「請求項3」のパラジウムに代え金を使用したものである。

【0032】上記金よりなる第三電極13は、本実施例では0.5mm径で30mm長のを直線状となして第二電極12と平行に設けて使用し、第二電極とは2.5Kオームの高抵抗14で連結した。

【0033】この金よりなる第三電極12を使用し、前記と同じ第二電極酸化膜形成工程を得て、オゾン水濃度と起電力との関係を実験によって求めたところ、前記の場合は約200mvの起電力が合ったのに対し、約150mvと約25%の出力低下を見た。しかしながら濃度低下時の電圧指示遅延特性は大幅に改善され、0~10ppmでの上昇時の遅延約2秒、下降時の遅延約20秒が、上昇時は同じく約2秒の遅延であったが、下降時にはわずか5秒と、遅延時間が約1/4に高速化され、敏速な指示を要求する用途に適するものであった。

【0034】また、「請求項5」の発明は、上記「請求項1」乃至「請求項4」記載の第一電極11と第二電極12とが金属線をコイル状に巻いて形成してある。

【0035】第一電極11と第二電極12とは通常の板材を使用してもよいのは無論であるが、大きくて安定した起電力を得るには、その表面積を増やすことが一つの有効な手段である。そして、前記具体的実施例で説明したように第一電極11と第二電極12とを金属線をスパイラル巻きしたものを使用すると、最大200mv程度の起電力が得られ、従来既存の器機でアナログまたはデジタルの表示器機を駆動することができるものである。

【0036】

【発明の効果】本発明は上記のごときであるので、極めて構造が簡易であり、測定が自動的に行なえ操作性がよく、また、オゾン水濃度の変化に迅速に追従できるオゾン水センサーを提供できるものである。

【0037】また、「請求項2」の発明は、第二電極1

9

2に、パラジウムを0.5%以上5%以下の割合で含有し、表面にオゾン酸化膜を形成したニッケル・クロム・パラジウム合金を使用したことで、比較的高濃度のオゾン水濃度域でも信頼性高く濃度を測定できるオゾン水センサーを提供できるものである。

【0038】また、「請求項3」の発明は、上記ニッケル・クロム・パラジウム合金に代え、ニッケル・クロム合金と、純パラジウムを別途第三電極として使用したので、製造が容易で「請求項2」に比べて安価に、比較的高濃度のオゾン水濃度域でも信頼性高く濃度を測定

10

【0039】また、「請求項4」の発明は、第三電極13に金を使用ところ、応答が迅速化され、より信頼性が向上し、極めて正確なオゾン水濃度が要求される場合にも対処できるオゾン水センサーを提供できるものである。

【0040】さらに、「請求項5」の発明は、第一電極11と第二電極12とが金属線をコイル状に巻いて形成

10

してあるので出力が高く安定的で、アナログまたはデジタルの表示器機を駆動することができ、極めて経済的で、かつ小型のオゾン水センサーを提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明オゾン水センサーの一実施例を示す要部縦断面図である。

【図2】別の実施例要部縦断面図である。

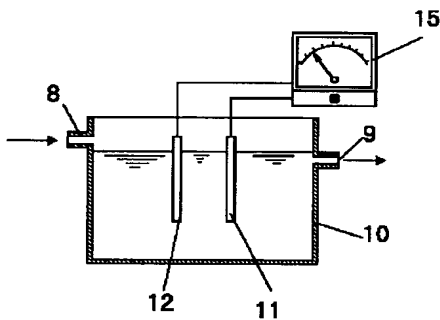
【図3】本発明に依る測定結果の一例を示すグラフである。

【図4】従来例縦断面図である。

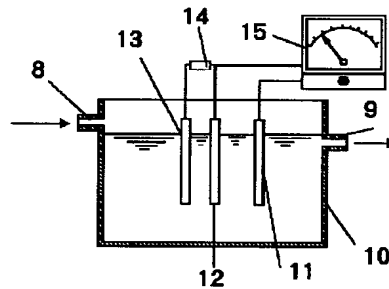
【符号の説明】

- 11 第一電極
- 12 第二電極
- 13 第三電極
- 14 高抵抗
- 15 電圧計

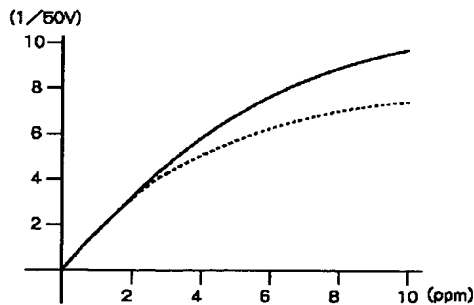
【図1】



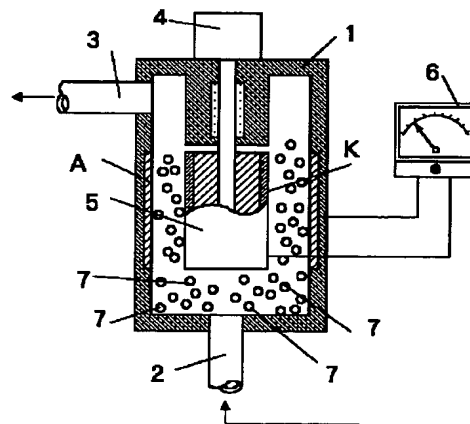
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 栗原 和夫

神奈川県大和市下鶴間2570-4 西松建設  
株式会社技術研究所内

(72)発明者 高木 康之

兵庫県高砂市新井町新浜2丁目3番1号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**